

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-281461

(43)Date of publication of application : 07.10.1992

(51)Int.Cl.

G03G 5/147

G03G 5/147

(21)Application number : 03-069066

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 08.03.1991

(72)Inventor : NOSHO SHINJI  
SETO MITSURU  
ROKUTANZONO SETSU

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic sensitive material which shows excellent mechanical strength, significantly small residual potential in a copy machine and small variation against enviromental conditions, and gives picture of high quality for a long period.

CONSTITUTION: The electrophotographic sensitive material consists of a conductive supporting body and photoconductive layer and surface protective layer successively deposited on the supporting body. The surface protective layer contains a hole carrier material and binder resin with dispersion of metal or metal oxide fine powder. The hole carrier material is, for example, 4-methoxybenzaldehyde, 1-methyl-1-phenylhydrazone, 9-ethylcarbazole-3-aldehyde, 1-methyl-1-phenylhydrazone, etc.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-281461

(43) 公開日 平成4年(1992)10月7日

(51) IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/147	5 0 4	6956-2H		
	5 0 3	6956-2H		

審査請求 未請求 請求項の数(全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平3-69066

(22) 出願日 平成3年(1991)3月8日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 納所 伸二

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 瀬戸 満

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 六反園 節

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電子写真用感光体

(57) 【要 約】

【構 成】 導電性支持体上に、光導電層及び正孔輸送物質（例えば、4-メトキシベンズアルデヒド 1-メチル-1-フェニルヒドラゾン、9-エチルカルバゾール-3-アルデヒド 1-メチル-1-フェニルヒドラゾン等）を含有し、金属あるいは金属酸化物微粉末を結着樹脂中に分散した表面保護層を順次積層した電子写真用感光体。

【効 果】 機械的強度に優れ、かつ複写機内の残留電位及びその漏洩変動量が若しく小さく、しかも長期に渡って高品質な画像が得られる。

(2)

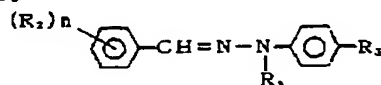
特開平4-281461

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に光導電層及び表面保護層を順次積層した電子写真用感光体において、表面保護層が金属あるいは金属酸化物微粉末を粘着樹脂中に分散させた膜からなり、かつ正孔搬送物質を含有させたことを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項2】 正孔搬送物質として、下記化1で示される化合物を含有させたことを特徴とする請求項1記載の電子写真用感光体。

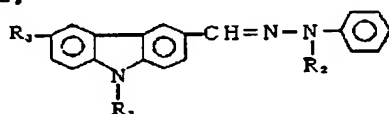
## 【化1】



〔式中、 $R_1$ はアルキル基、ベンジル基、フェニル基を表わし、 $R_2$ は水素、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基またはジアリールアミノ基を表わし、 $n$ は1～4の整数を表わし、 $n$ が2以上のとき $R_2$ は同じでも異なっているもよい、 $R_3$ は水素またはメトキシ基を表わす。〕

【請求項3】 正孔搬送物質として、下記化2で示される化合物を含有させたことを特徴とする請求項1記載の電子写真用感光体。

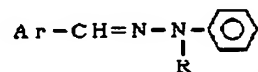
## 【化2】



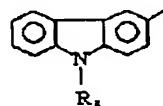
〔式中、 $R_1$ はメチル基、エチル基、2-ヒドロキシエチル基又は2-クロロエチル基を表わし、 $R_2$ はメチル基、エチル基、ベンジル基又はフェニル基を表わし、 $R_3$ は水素、塩素、臭素、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基又はニトロ基を表わす。〕

【請求項4】 正孔搬送物質として、下記化3で示される化合物を含有させたことを特徴とする請求項1記載の電子写真用感光体。

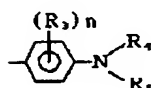
## 【化3】



〔式中、 $\text{Ar}$ はナフタリン環、アントラセン環、スチリ



または

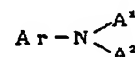


を表わし、

ル基及びそれらの置換体あるいはピリジン環、フラン環、チオフェン環を表わし、 $R$ はアルキル基又はベンジル基を表わす。〕

【請求項5】 正孔搬送物質として、下記化4で示される化合物を含有させたことを特徴とする請求項1記載の電子写真用感光体。

## 【化4】

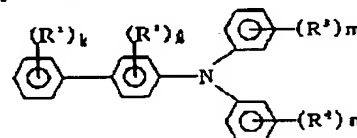


10

〔式中、 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ は置換もしくは無置換のアルキル基又は置換もしくは無置換のアリール基を表わし、それぞれ同一でも異なっているもよい、 $\text{Ar}$ は置換または無置換の縮合多環式炭化水素基を表わす。〕

【請求項6】 正孔搬送物質として、下記化5で示される化合物を含有させたことを特徴とする請求項1記載の電子写真用感光体。

## 【化5】



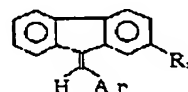
20

〔式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^4$ は水素原子、アミノ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリールオキシ基、メチレンジオキシ基、置換もしくは無置換のアルキル基、ハロゲン原子又は置換もしくは無置換のアリール基を、 $\text{R}^3$ は水素原子、アルコキシ基、置換もしくは無置換のアルキル基又はハロゲンを表わす。 $k$ は1～5の整数、 $l$ は1～4の整数、 $m$ は1～5の整数、 $n$ は1～5の整数である。〕

30

【請求項7】 正孔搬送物質として、下記化6で示される化合物を含有させたことを特徴とする請求項1記載の電子写真用感光体。

## 【化6】



40

〔式中、 $\text{R}$ は水素、ハロゲン、シアノ基、炭素数1～4のアルコキシ基または炭素数1～4のアルキル基を表わし、 $\text{Ar}$ は

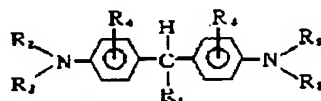
(3)

特開平4-281461

3  
R<sub>1</sub>は炭素数1~4のアルキル基を表わし、R<sub>2</sub>は水素、ハロゲン、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基またはジアルキルアミノ基を表わし、nは1または2であって、nが2のときはR<sub>1</sub>は同一でも異なってもよく、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は水素、炭素数1~4の置換または無置換のアルキル基あるいは置換または無置換のベンジル基を表わす。]

【請求項8】 正孔搬送物質として、下記化7で示される化合物を含有させたことを特徴とする請求項1記載の電子写真用感光体。

【化7】



〔式中、R<sub>1</sub>は炭素数1~11のアルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基又は複素環基を表わし、R<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ同一でも異なってもよく水素、炭素数1~4のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、クロラルキル基、置換または無置換のアラルキル基を表わし、また、R<sub>2</sub>とR<sub>2</sub>は互いに結合し窒素を含む複素環を形成していてもよい、R<sub>1</sub>は同一でも異なってもよく水素、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基又はハロゲンを表わす。〕

【請求項9】 正孔搬送物質として、下記化8で示される化合物を含有させたことを特徴とする請求項1記載の電子写真用感光体。

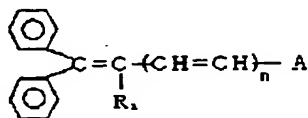
【化8】



〔式中、Rはカルバゾリル基、ピリジル基、チエニル基、インドリル基、フリル基或いはそれぞれ置換もしくは無置換のフェニル基、スチリル基、ナフチル基またはアントリル基であって、これらの置換基がジアルキルアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基またはそのエステル、ハロゲン原子、シアノ基、アラルキルアミノ基、N-アルキル-N-アラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基およびアセチルアミノ基からなる群から選ばれた基を表わす。〕

【請求項10】 正孔搬送物質として、下記化9で示される化合物を含有させたことを特徴とする請求項1記載の電子写真用感光体。

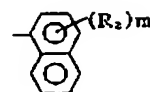
【化9】



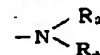
〔式中、nは0または1の整数、R<sub>1</sub>は水素原子、アルキル基または置換もしくは無置換のフェニル基を示し、

10

Aは



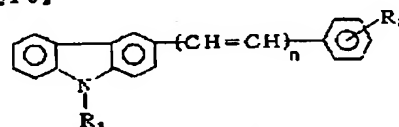
9-アントリル基または置換もしくは無置換のN-アラルキルカルバゾリル基を表わし、ここでR<sub>1</sub>は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子または



(但し、R<sub>1</sub>およびR<sub>1</sub>はアルキル基、置換または無置換のアラルキル基、置換または無置換のアリール基を示し、R<sub>1</sub>およびR<sub>1</sub>は環を形成してもよい)を表わし、mは0、1、2または3の整数であって、mが2以上のときはR<sub>1</sub>は同一でも異なってもよい。〕

【請求項11】 正孔搬送物質として、下記化10で示される化合物を含有させたことを特徴とする請求項1記載の電子写真用感光体。

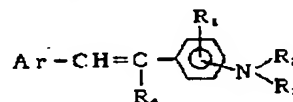
【化10】



〔式中、R<sub>1</sub>は低級アルキル基またはベンジル基を表わし、R<sub>1</sub>は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基あるいは低級アルキル基またはベンジル基で置換されたアミノ基を表わし、nは1または2の整数を表わす。〕

【請求項12】 正孔搬送物質として、下記化11で示される化合物を含有させたことを特徴とする請求項1記載の電子写真用感光体。

【化11】



〔式中、R<sub>1</sub>は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表わし、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はアルキル基、置換または無置換のアラルキル基あるいは置換または無置換のアリール基を表わし、R<sub>1</sub>は水素原子または置換もしくは無置換のフェニル基を表わし、また、Arはフェニル基またはナフチル基を表わす。〕

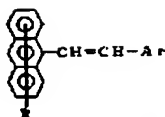
【請求項13】 正孔搬送物質として、下記化12で示される化合物を含有させたことを特徴とする請求項1記載の電子写真用感光体。

【化12】

(4)

特開平4-281461

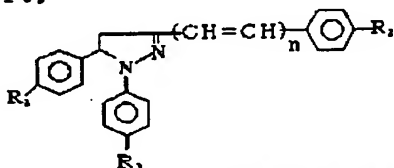
5



〔式中、Rは水素またはハロゲン原子を表わし、Arは置換または無置換のフェニル基、ナフチル基、アントリル基あるいはカルバゾリル基を表わす。〕

【請求項14】 正孔搬送物質として、下記化13で示される化合物を含有させたことを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

〔化13〕



〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ジアルキルアミノ基またはハロゲン原子を表わし、nは0または1を表わす。〕

【請求項15】 正孔搬送物質と結着樹脂との重量比が1:99~50:50であることを特徴とする請求項1ないし14のいずれかに記載された電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は表面保護層を有する電子写真感光体に關する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真感光体としては、導電性支持体上にセレンないしセレン合金を主体とする光導電層を設けたもの、酸化亜鉛、酸化カドミウムなどの無機光導電材料をバインダー中に分散させたもの、ポリ-N-ビニルカルバゾールとトリニトロフルオレンあるいはアゾ顔料などの有機光導電材料を用いたもの及び非晶質シリコンを用いたもの等が一般に知られている。これらの感光体に対して、長時間高画質を保つ信頼性の要求が年々高まっている。しかし光導電層が露出している場合、帯電過程のコロナ放電による損傷と複写プロセスで受ける他部材との接触による物理的あるいは化学的な損傷が感光体の寿命を損なうものであった。

【0003】 このような欠点を解消する方法として感光体表面に保護層を設ける技術が知られている。具体的には感光層の表面に有機フィルムを設ける方法（特公昭38-15446）、無機酸化物を設ける方法（特公昭43-14517）、接着層を設けた後、絶縁層を積層する方法（特公昭43-27591）、あるいはプラズマCVD法・光CVD法等によってa-Si層、a-Si:N:H層、a-Si:O:H層等を積層する方法（特開昭57-179859、特開昭59-5843

6

7）が示されている。しかしながら、保護層が電子写真的に高抵抗（10<sup>14</sup>Ω・cm以上）になると、残留電位の増大、繰返時の蓄積などが問題となり、実用上好ましくない。

【0004】 上記欠点を補う技術として保護層を光導電層とする方法（特公昭48-38427、特公昭43-16198、特公昭49-10258、USP-2901348）、保護層中に色素やルイス酸に代表される移動剤を添加する方法（特公昭44-834、特開昭53-133444）、或いは金属や金属酸化物微粒子の添加により保護層の抵抗を制御する方法（特開昭53-3338）等が提案されている。しかし、このような場合には保護層による光の吸収が生じ光導電層へ到達する光量が減少するため、結果として電子写真感光体の感度が低下するという問題が生じる。

【0005】 この様な観点から特開昭57-30846に開示されているように平均粒径0.3μm以下の金属酸化物微粒子を抵抗制御剤として表面保護層中に分散させることにより、可視光に対して実質的に透明にする方法がある。この表面保護層をもった電子写真感光体は感度低下も少なく、表面保護層の機械的強度も増し、耐久性が向上する。しかしながら、この感光体を実際の複写機に組み込んだ場合、残留電位が生じ画像上に地肌汚れを発生させるという欠点がある。この残留電位は表面保護層上に蓄積した残留電荷により発生し、特に低温低湿時に著しく増大する。

【0006】

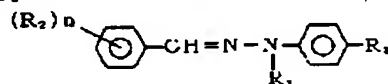
【発明が解決しようとする課題】 本発明はこうした実情に鑑み、高い機械的強度を備えかつ低湿時に残留電位の増加を生じない安定な電気特性を示す保護層を有し、長期に渡って品質の高い画像を安定して形成しうる電子写真感光体を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、導電性支持体上に光導電層及び表面保護層を順次積層した電子写真感光体において、表面保護層が金属あるいは金属酸化物微粉末を結着樹脂中に分散させた層からなり、かつ正孔搬送物質を含有させたことを特徴とするものであり、該正孔搬送物質として、例えば次に示す化1~化13で表わされる化合物を用いることを特徴とするものであり、また、該正孔搬送物質と該結着樹脂との重量比が1:99~50:50であることを特徴とするものである。

【0008】

〔化1〕



〔式中、R<sub>1</sub>はアルキル基、ベンジル基、フェニル基を表わし、R<sub>2</sub>は水素、炭素数1~3のアルキル基、炭素

(5)

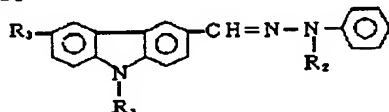
特開平4-281461

7

数1~3のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアリルアミノ基またはジアリールアミノ基を表わし、 $n$ は1~4の整数を表わし、 $n$ が2以上のとき $R_2$ は同じでも異なっているもよい。 $R_2$ は水素またはメトキシ基を表わす。]

【0009】

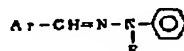
【化2】



(式中、 $R_1$ はメチル基、エチル基、2-ヒドロキシエチル基又は2-クロロエチル基を表わし、 $R_2$ はメチル基、エチル基、ベンジル基又はフェニル基を表わし、 $R_3$ は水素、塩素、臭素、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基又はニトロ基を表わす。]

【0010】

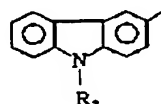
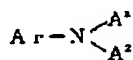
【化3】



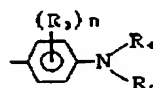
(式中、 $Ar$ はナフタリン環、アントラセン環、スチリル基及びそれらの置換体あるいはピリジン環、フラン環、チオフェン環を表わし、 $R$ はアルキル基又はベンジル基を表わす。]

【0011】

【化4】



または

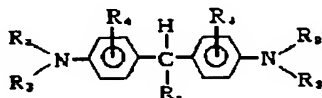


を表わし、

$R_2$ は炭素数1~4のアルキル基を表わし、 $R_3$ は水素、ハロゲン、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基またはジアルキルアミノ基を表わし、 $n$ は1または2であって、 $n$ が2のときは $R_2$ は同一でも異なってもよく、 $R_2$ および $R_3$ は水素、炭素数1~4の置換または無置換のアルキル基あるいは置換または無置換のベンジル基を表わす。]

【0014】

【化7】



50

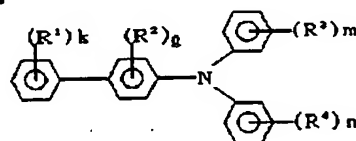
-455-

8

\* (式中、 $A^1$ 、 $A^2$ は置換もしくは無置換のアルキル基又は置換もしくは無置換のアリール基を表わし、それぞれ同一でも異なっているもよい。 $Ar$ は置換または無置換の縮合多環式炭化水素基を表わす。]

【0012】

【化5】



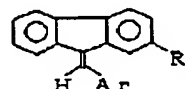
10

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^4$ は水素原子、アミノ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリールオキシ基、メチレンジオキシ基、置換もしくは無置換のアルキル基、ハロゲン原子又は置換もしくは無置換のアリール基を、 $R^3$ は水素原子、アルコキシ基、置換もしくは無置換のアルキル基又はハロゲンを表わす。 $k$ は1~5の整数、 $l$ は1~4の整数、 $m$ は1~6の整数、 $n$ は1~5の整数である。]

20

【0013】

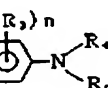
【化6】



(式中 $R_1$ は水素、ハロゲン、シアノ基、炭素数1~4のアルコキシ基または炭素数1~4のアルキル基を表わし、 $Ar$ は

30

\*

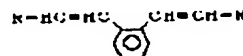


を表わし、

(式中、 $R_1$ は炭素数1~11のアルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基又は複素環基を表わし、 $R_2$ 、 $R_3$ はそれぞれ同一でも異なっているもよく水素、炭素数1~4のアルキル基、ヒドロキシアリル基、クロラルキル基、置換または無置換のアラルキル基を表わし、また、 $R_2$ と $R_3$ は互いに結合し空環を含む複素環を形成していてもよい。 $R_4$ は同一でも異なっているもよく水素、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基又はハロゲンを表わす。]

【0015】

【化8】



(6)

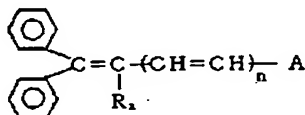
特開平4-281461

9

(式中、Rはカルバゾリル基、ピリジル基、チエニル基、インドリル基、フリル基或いはそれぞれ置換もしくは無置換のフェニル基、スチリル基、ナフチル基またはアントリル基であって、これらの置換基がジアルキルアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基またはそのエステル、ハロゲン原子、シアノ基、アラルキルアミノ基、N-アルキル-N-アラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基およびアセチルアミノ基からなる群から選ばれた基を表わす。)

【0016】

【化9】



(式中、nは0または1の整数、R1は水素原子、アルキル基または置換もしくは無置換のフェニル基を示し、Aは



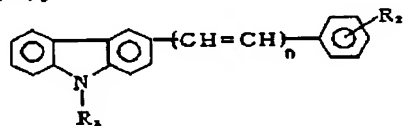
9-アントリル基または置換もしくは無置換のN-アルキルカルバゾリル基を表わし、ここでR2は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子または



(但し、R3およびR4はアルキル基、置換または無置換のアラルキル基、置換または無置換のアリール基を示し、R3およびR4は環を形成してもよい)を表わし、mは0、1、2または3の整数であって、mが2以上まときはR2は同一でも異なってもよい。)

【0017】

【化10】

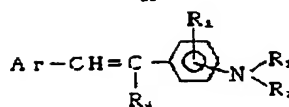


(式中、R3は低級アルキル基またはベンジル基を表わし、R2は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基あるいは低級アルキル基またはベンジル基で置換されたアミノ基を表わし、nは1または2の整数を表わす。)

【0018】

【化11】

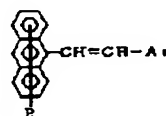
10



(式中、R1は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表わし、R2およびR3はアルキル基、置換または無置換のアラルキル基あるいは置換または無置換のアリール基を表わし、R4は水素原子または置換もしくは無置換のフェニル基を表わし、また、Arはフェニル基またはナフチル基を表わす。)

【0019】

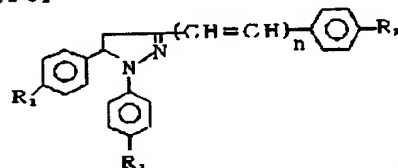
【化12】



(式中、Rは水素またはハロゲン原子を表わし、Arは置換または無置換のフェニル基、ナフチル基、アントリル基あるいはカルバゾリル基を表わす。)

【0020】

【化13】



(式中、R1、R2およびR3は水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ジアルキルアミノ基またはハロゲン原子を表わし、nは0または1を表わす。)

【0021】以下、本発明をさらに詳しく説明する。本発明に用いられる正孔輸送物質としては次のようなものが挙げられる。化1で示される具体例としては、4-メトキシベンズアルデヒド1-メチル-1-フェニルヒドラゾン、2, 4-ジメトキシベンズアルデヒド1-ベンジル-1-フェニルヒドラゾン、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド1, 1-ジフェニルヒドラゾン、4-メトキシベンズアルデヒド1-ベンジル-1-(4-メトキシ)フェニルヒドラゾン、4-ジフェニルアミノベンズアルデヒド1-ベンジル-1-フェニルヒドラゾン、4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド1, 1-ジフェニルヒドラゾンなどがある。

【0022】化2で表わされる具体例としては、9-エチルカルバゾール-3-アルデヒド1-メチル-1-フェニルヒドラゾン、9-エチルカルバゾール-3-アルデヒド1-ベンジル-1-フェニルヒドラゾン、9-エチルカルバゾール-3-アルデヒド1, 1-ジフェニルヒドラゾンなどがある。

(7)

特開平4-281461

11

【0023】化3で表わされる具体例としては、4-ジエチルアミノステレン-β-アルデヒド1-メチル-1-フェニルヒドラゾン、4-メトキシナフタレン-1-アルデヒド1-ベンジル-1-フェニルヒドラゾンなどがある。

【0024】化4で表わされる具体例としては、1-N, N-ビス(4-メチルフェニル)アミノピレン、1-N, N-ビス(3-メチルフェニル)アミノピレン。

【0025】化5で表わされる具体例としては、N, N-ジフェニル-〔1, 1'-ビフェニル〕-4-アミン、N, N-ビス(4-メチルフェニル)-〔1, 1'-ビフェニル〕-4-アミン、N, N-ビス(4-メチルフェニル)-〔1, 1'-ビフェニル〕-4-アミン、4'-メチル-N, N-ビス(4-メチルフェニル)-〔1, 1'-ビフェニル〕-4-アミン、4'-エチル-N, N-ビス(4-メチルフェニル)-〔1, 1'-ビフェニル〕-4-アミン、4'-イソプロピル-N, N-ビス(3-メチルフェニル)-〔1, 1'-ビフェニル〕-4-アミン、2', 4', 6'-トリメチル-N, N-ビス(4-メチルフェニル)-〔1, 1'-ビフェニル〕-4-アミン、3-メチル-3'-メチル-N-4-メトキシフェニル-N-4-メチルフェニル)-〔1, 1'-ビフェニル〕-4-アミン、4'-フェノキシ-N, N-ビス(4-クロロフェニル)-〔1, 1'-ビフェニル〕-4-アミン、4'-ベンジル-N, N-ビス(2-エチルフェニル)-〔1, 1'-ビフェニル〕-4-アミン。

【0026】化6で表わされる具体例としては、9-(4-ジメチルアミノベンジリデン)フルオレン、3-(9-フルオレニリデン)-9-エチルカルバゾールなどがある。

【0027】化7で表わされる具体例としては、トリス(4-ジエチルアミノフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ジベンジルアミノフェニル)プロパン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)-トリフェニルメタンなどがある。

【0028】化8で表わされる具体例としては、1, 2-ビス(4-ジエチルアミノステリル)ベンゼン、1, 2-ビス(2, 4-ジメトキステリル)ベンゼンがある。

【0029】化9で表わされる具体例としては、4'-ジフェニルアミノ-α-フェニルスチルベン、4'-メチルフェニルアミノ-α-フェニルスチルベンなどがある。

【0030】化10で表わされる具体例としては、3-ステリル-9-エチルカルバゾール、3-(4-メトキステリル)-9-エチルカルバゾールなどがある。

【0031】化11で表わされる具体例としては、4-ジフェニルアミノステリルベン、4-ジベンジルアミノステリルベン、4-ジトリルアミノステリルベン、1-(4-

12

ジフェニルアミノステリル)ナフタレン、1-(4-ジエチルアミノステリル)ナフタレンなどがある。

【0032】化12で表わされる具体例としては、9-(4-ジエチルアミノステリル)アントラセン、9-プロム-10-(4-ジエチルアミノステリル)アントラセンなどがある。

【0033】化13で表わされる具体例としては、1-フェニル-3-(4-ジエチルアミノステリル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(4-ジメチルアミノステリル)-5-(4-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリンなどがある。

【0034】これらの化合物は単独でも2種以上併用してもよい。正孔搬送物質と結着樹脂との重量比は1:99~50:50であり、好ましくは10:90~20:80の範囲のとき所期の目的を達成することができる。1:99以下では残留電位低減の効果は無く、20:80以上では機械的強度が劣化する。本発明の表面保護層を形成するには金属又は金属酸化物粉末を結着樹脂溶液中にボールミルあるいはビーズミルなどの方法で分散し、次にこの分散液にたいし正孔搬送物質と結着樹脂との重量比が1:99~50:50になるように上記正孔搬送物質を添加し、これを光導電層上に浸漬・スプレーなどの方法で塗布、乾燥、硬化させればよい。

【0035】本発明に用いられる金属あるいは金属酸化物微粉末としては銅、スズ、アルミニウム、インジウム等の金属あるいは酸化スズ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化ビスマス、アンチモンをドーブした酸化スズ、スズをドーブした酸化インジウム等の金属酸化物微粉末を用いることができる。これら金属あるいは金属酸化物微粉末は2種以上混合してもかまわない。これら微粉末の平均粒径は0.5μm以下好ましくは0.2μm以下にあることが保護層の透過率の点から好ましい。

【0036】本発明に用いられる結着樹脂としては、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリステレン樹脂、エポキシ樹脂等が例示できる。なお、保護層中には、分散性、接着性あるいは平滑性を向上させる目的で種々の添加剤を加えてもよい。

【0037】本発明に用いられる光導電層としてはS<sub>c</sub>、Se-Te、As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>等のSe合金、ZnO、CdS、CdSe等のII-VI族化合物の粒子を樹脂に分散させたもの、ポリビニルカルバゾール等の有機光導電材料あるいはα-Si等が用いられる。光導電層の構成は特に制約がなく、単層でも電荷発生層と電荷輸送層の積層層であってもかまわない。さらに保護層と光導電層との間に密着性を高めるための接着層や電荷注入を阻止するための電気的バリアー層を設けてもよい。

【0038】導電性支持体としては導電体あるいは導電処理をした絶縁体が用いられる。たとえばAl、Ni、



(8)

特開平4-281461

13

Fe、Cu、Auなどの金属あるいは合金、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ガラス等の絶縁性基体上にAl、Ag、Au等の金属あるいは $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 等の導電材料の薄膜を形成したもの、導電処理をした紙等が例示できる。また導電性支持体の形状は特に制約はなく、必要に応じて板状、ドラム状、ベルト状のものが用いられる。

【0039】

【実施例】以下、本発明を実施例に従って説明する。

実施例1

80mmφ×340mm(長さ)のAlドラム支持体を真空蒸着装置内にセットし、またこの装置の蒸着源ポートにAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>合金を入れ、真空度3/10<sup>4</sup>Torr、支持体温度200℃、ポート温度450℃の条件で蒸着を行い、支持体上に60μm厚の光導電層を形成した。次にこの上に、a)アルコキシ基含有ポリシロキサンとb)水酸基含有ポリシロキサンとc)炭素原子に結合したアミノ基、イミノ基又はニトリル基を少なくとも1個及びアルコキシ基が2〜3個結合した珪素原子を有する有機珪素化合物とを主成分とするシリコン樹脂A(トーレスシリコン社製AY42-440)と前記a)、b)及びc)の成分比が異なるシリコン樹脂B(トーレスシリコン社製AY42-441)との等量(重量)混合物のリグロイン溶液をスプレー塗布し、120℃で1時間乾燥して0.15μm厚の電気のバリア層(中間層)を形成した。次にSt-MMA-2-HEMA共重合体の20wt%酢酸2-エトキシエチル/メチルイソブチルケトン(7/3重量比)溶液30重量部と抵抗制御剤 $\text{SnO}_2$ 14重量部とをボールミルで120時間分散後、ヘキサメチレンジイソシアナート3重量部、4-メトキシベンズアルデヒド1-メチル-1-フェニルヒドラゾン0.9重量部を加えこれを電気のバリア層(中間層)上にスプレー塗布し、130℃で1時間の乾燥を行い5μm厚の表面保護層を形成し、電子写真用感光体を作製した。

【0040】実施例2

前記正孔搬送物質を4-メトキシベンズアルデヒド1-メチル-1-フェニルヒドラゾン0.09重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0041】実施例3

前記正孔搬送物質を4-メトキシベンズアルデヒド1-メチル-1-フェニルヒドラゾン9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0042】実施例4

前記正孔搬送物質を4-ジメトキシベンズアルデヒド1-ベンジル-1-フェニルヒドラゾン0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

14

【0043】実施例5

前記正孔搬送物質を9-エチルカルバゾール-3-アルデヒド1-メチル-1-フェニルヒドラゾン0.9重量部に変えた他は実施例1と同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0044】実施例6

前記正孔搬送物質を9-エチルカルバゾール-3-アルデヒド1-メチル-1-フェニルヒドラゾン0.09重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0045】実施例7

前記正孔搬送物質を9-エチルカルバゾール-3-アルデヒド1-メチル-1-フェニルヒドラゾン9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0046】実施例8

前記正孔搬送物質を9-エチルカルバゾール-3-アルデヒド1-ベンジル-1-フェニルヒドラゾン0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0047】実施例9

前記搬送物質を4-メトキシナフタレン-1-アルデヒド1-ベンジル-1-フェニルヒドラゾン0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0048】実施例10

前記正孔搬送物質を4-メトキシナフタレン-1-アルデヒド1-ベンジル-1-フェニルヒドラゾン0.09重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0049】実施例11

前記正孔搬送物質を4-メトキシナフタレン-1-アルデヒド1-ベンジル-1-フェニルヒドラゾン9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0050】実施例12

前記正孔搬送物質を4-ジエチルアミノステレン-β-アルデヒド1-メチル-1-フェニルヒドラゾン0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0051】実施例13

前記搬送物質を1-N,N-ビス(4-メチルフェニル)アミノピレン0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0052】実施例14

前記正孔搬送物質を1-N,N-ビス(4-メチルフェニル)アミノピレン0.09重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0053】実施例15

前記正孔搬送物質を1-N,N-ビス(4-メチルフェ

(9)

特開平4-281461

15

ニル) アミノピレン9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0054】実施例16

前記正孔搬送物質を1-N, N-ビス(3-メチルフェニル)アミノピレン0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0055】実施例17

前記搬送物質をN, N-ジフェニル[1, 1'-ビフェニル]-4-アミン0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0056】実施例18

前記正孔搬送物質をN, N-ジフェニル[1, 1'-ビフェニル]-4-アミン0.09重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0057】実施例19

前記正孔搬送物質をN, N-ジフェニル[1, 1'-ビフェニル]-4-アミン9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0058】実施例20

前記正孔搬送物質をN, N-ビス(4-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4-アミン0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0059】実施例21

前記搬送物質を9-(4-ジメチルアミノベンジリデン)フルオレン0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0060】実施例22

前記正孔搬送物質を9-(4-ジメチルアミノベンジリデン)フルオレン0.09重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0061】実施例23

前記正孔搬送物質を9-(4-ジメチルアミノベンジリデン)フルオレン9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0062】実施例24

前記正孔搬送物質を3-(9-フルオレンリデン)-9-エチルカルバゾール0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0063】実施例25

前記搬送物質を1, 1-ビス(4-ジベンジルアミノフェニル)プロパン0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0064】実施例26

前記正孔搬送物質を1, 1-ビス(4-ジベンジルアミノフェニル)プロパン0.09重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0065】実施例27

前記正孔搬送物質を1, 1-ビス(4-ジベンジルアミノフェニル)プロパン9重量部に変えた他は実施例1と

16

全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0066】実施例28

前記正孔搬送物質をトリス(4-ジエチルアミノフェニル)メタン0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0067】実施例29

前記搬送物質を1, 2-ビス(4-ジエチルアミノステリル)ベンゼン0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

20 【0068】実施例30

前記正孔搬送物質を1, 2-ビス(4-ジエチルアミノステリル)ベンゼン0.09重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0069】実施例31

前記正孔搬送物質を1, 2-ビス(4-ジエチルアミノステリル)ベンゼン9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0070】実施例32

前記正孔搬送物質を1, 2-ビス(2, 4-ジメトキシステリル)ベンゼン0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0071】実施例33

前記搬送物質を4'-ジフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベン0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0072】実施例34

前記正孔搬送物質を4'-ジフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベン0.09重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0073】実施例35

前記正孔搬送物質を4'-ジフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベン9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0074】実施例36

前記正孔搬送物質を4'-メチルフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベン0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0075】実施例37

前記搬送物質を3-スチリル-9-エチルカルバゾール0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0076】実施例38

前記正孔搬送物質を3-スチリル-9-エチルカルバゾール0.09重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0077】実施例39

前記正孔搬送物質を3-スチリル-9-エチルカルバゾール9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

50 【0078】実施例40

(10)

特開平4-281461

17

前記正孔搬送物質を3-(4-メトキシチリル)-9-エチルカルバゾール0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0079】実施例41

前記正孔搬送物質を4-ジフェニルアミノスチルベンを0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0080】実施例42

前記正孔搬送物質を4-ジフェニルアミノスチルベン0.09重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0081】実施例43

前記正孔搬送物質を4-ジフェニルアミノスチルベン9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0082】実施例44

前記正孔搬送物質を4-ジフェニルアミノスチルベン0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0083】実施例45

前記搬送物質を9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセン0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0084】実施例46

前記正孔搬送物質を9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセン0.09重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0085】実施例47

前記正孔搬送物質を9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセン9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0086】実施例48

前記正孔搬送物質を9-プロム-10-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセン0.9重量部に変えた他

18

は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0087】実施例49

前記搬送物質を1-フェニル-3-(4-ジエチルアミノスチリル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0088】実施例50

前記正孔搬送物質を1-フェニル-3-(4-ジエチルアミノスチリル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン0.09重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0089】実施例51

前記正孔搬送物質を1-フェニル-3-(4-ジエチルアミノスチリル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0090】実施例52

前記正孔搬送物質を1-フェニル-3-(4-ジメチルアミノスチリル)-5-(4-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリン0.9重量部に変えた他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0091】比較例

前記正孔搬送物質を加えない他は実施例1と全く同様にして電子写真用感光体を作製した。

【0092】上記のようにして得た電子写真用感光体に対して、リコー製複写機FT6550を用いて、20℃65%及び10℃15%の環境下での複写機内の残留電位を評価し、更に10万枚の画像テストを行い、画像テスト前後の保護層の膜厚測定を実施しその摩耗量の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0093】

【表1-(1)】

	正孔 搬送 物質	残 留 電 位		表面保護層膜厚	
		20℃65%	10℃15%	初 期	10万枚後
実施例1	化1	75V	75V	5μm	4.0μm
2		90V	90V	5μm	5μm
3		70V	70V	5μm	3.5μm
4		85V	90V	5μm	4.0μm

(11)

特開平4-281461

19

20

5	化2	80V	80V	5 $\mu$ m	4.8 $\mu$ m
6		90V	100V	5 $\mu$ m	5 $\mu$ m
7		70V	75V	5 $\mu$ m	4.2 $\mu$ m
8		85V	85V	5 $\mu$ m	4.7 $\mu$ m
9	化3	70V	75V	6 $\mu$ m	4.7 $\mu$ m
10		90V	95V	5 $\mu$ m	5 $\mu$ m
11		70V	80V	5 $\mu$ m	4.3 $\mu$ m
12		70V	75V	6 $\mu$ m	4.6 $\mu$ m
13	化4	70V	75V	5 $\mu$ m	4.3 $\mu$ m
14		95V	100V	5 $\mu$ m	5 $\mu$ m
15		70V	70V	5 $\mu$ m	4.0 $\mu$ m
16		65V	70V	5 $\mu$ m	4.5 $\mu$ m

【0094】

【表1-(2)】

	正孔 搬送 物質	残 留 電 位		表面保護膜厚	
		20℃65%	10℃16%	初 期	10万枚後
17	化5	70V	80V	5 $\mu$ m	4.7 $\mu$ m
18		70V	90V	5 $\mu$ m	5 $\mu$ m
19		60V	60V	5 $\mu$ m	4.3 $\mu$ m
20		80V	90V	5 $\mu$ m	4.5 $\mu$ m
21	化6	65V	65V	6 $\mu$ m	4.0 $\mu$ m
22		90V	100V	6 $\mu$ m	5 $\mu$ m
23		60V	60V	5 $\mu$ m	3.5 $\mu$ m
24		65V	65V	5 $\mu$ m	4.5 $\mu$ m
25	化7	90V	95V	5 $\mu$ m	4.2 $\mu$ m
26		65V	75V	5 $\mu$ m	5 $\mu$ m
27		55V	60V	5 $\mu$ m	3.9 $\mu$ m
28		95V	106V	5 $\mu$ m	4.2 $\mu$ m
29	化8	80V	80V	5 $\mu$ m	4.5 $\mu$ m
30		90V	95V	5 $\mu$ m	5 $\mu$ m
31		45V	55V	5 $\mu$ m	4.0 $\mu$ m
32		80V	90V	5 $\mu$ m	4.6 $\mu$ m

【0095】

【表1-(3)】

(12)

特開平4-281461

21

22

	正孔 搬送 物質	残 留 電 位		表面保護膜膜厚	
		20℃65%	10℃15%	初 期	10万枚後
実施例33	化9	75V	90V	5 $\mu$ m	4.8 $\mu$ m
34		90V	100V	5 $\mu$ m	5 $\mu$ m
35		65V	70V	5 $\mu$ m	4.2 $\mu$ m
36		80V	90V	5 $\mu$ m	4.7 $\mu$ m
37	化10	80V	90V	5 $\mu$ m	4.3 $\mu$ m
38		95V	105V	5 $\mu$ m	5 $\mu$ m
39		70V	75V	5 $\mu$ m	3.6 $\mu$ m
40		75V	80V	5 $\mu$ m	4.2 $\mu$ m
41	化11	80V	85V	5 $\mu$ m	4.3 $\mu$ m
42		80V	100V	5 $\mu$ m	5 $\mu$ m
43		65V	70V	5 $\mu$ m	3.9 $\mu$ m
44		90V	100V	5 $\mu$ m	4.4 $\mu$ m
45	化12	75V	80V	5 $\mu$ m	4.5 $\mu$ m
46		100V	105V	5 $\mu$ m	5 $\mu$ m
47		75V	75V	5 $\mu$ m	4.0 $\mu$ m
48		70V	70V	5 $\mu$ m	4.3 $\mu$ m

【0096】

【表1-(4)】

	正孔 搬送 物質	残 留 電 位		表面保護膜膜厚	
		20℃65%	10℃15%	初 期	10万枚後
実施例49	化13	70V	80V	5 $\mu$ m	4.5 $\mu$ m
50		80V	100V	5 $\mu$ m	5 $\mu$ m
51		60V	60V	5 $\mu$ m	4 $\mu$ m
52		80V	90V	5 $\mu$ m	4.5 $\mu$ m
比較例	ナシ	120V	180V	5 $\mu$ m	5 $\mu$ m

【0097】表1に示されるように、本発明に係る実施例1～52の電子写真用感光体は20℃65%及び10℃15%下での残留電位が大きく低減されており、更に正孔搬送物質と結着樹脂との重量比が1:99～50:50の範囲にあるので10万枚複写後の表面保護膜の膜厚減少量も著しく小さいことがわかる。また、実施例1～52の電子写真用感光体は初期から10万枚後まで品質の高い画像が安定して継続的に得られるものであ

た。

【0098】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る表面保護層を有する電子写真用感光体は高い機械的強度をそなえ、かつ複写機内の残留電位及びその環境変動量も著しく小さい安定した電気特性を示し、更に高品質な画像が長期に亘って安定して得られる信頼性の高いものである。

特開平4-281461

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成11年(1999)6月18日

【公開番号】特開平4-281461

【公開日】平成4年(1992)10月7日

【年次号数】公開特許公報4-2815

【出願番号】特願平3-69066

【国際特許分類第6版】

G03G 5/147 504

503

【F1】

G03G 5/147 504

503

【手続補正名】

【提出日】平成10年3月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

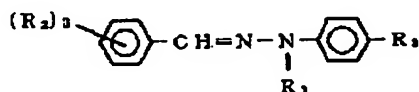
【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

【化1】

〔式中、 $R_1$  はアルキル基、ベンジル基、フェニル基を表わし、 $R_2$  は水素、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアリルアミノ基またはジアリールアミノ基を表わし、 $n$  は1～4の整数を表わし、 $n$  が2以上のとき  $R_2$  は同じでも異なってもよい、 $R_3$  は水素またはメトキシ基を表わす。〕



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**